This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problems Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Būro



(51) Internationale Patentklassifikation 5:

A1

(11) Internationale Veröff atlichungsnummer:

WO 92/08353

A01N 57/20, 47/36

Veröffentlichungsdatum:

29. Mai 1992 (29.05.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP91/02068

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. November 1991 (02.11.91)

(30) Prioritätsdaten: P 40 36 069.5

13. November 1990 (13.11.90) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HO-ECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HACKER, Erwin [DE/DE]; Margarethenstrasse 16, D-6203 Hochheim am Main (DE). RÖTTELE, Manfred [DE/DE]; Hornauer Strasse 133, D-6233 Kelkheim (DE). DANNIGKEIT, Walter [DE/DE]; Brüningstrasse 11, D-6233 Kelkheim (DE). HESS, Martin [DE/DE]; Buchenweg 83, D-6500 Mainz (DE). SCHUMACHER, Hans [DE/DE]; Claudiusstrasse 4, D-6093 Flörsheim am Main (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELL-SCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BF (OAPI Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CA, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH (europäisches Patent), CI (OAPI Patent), CM (OAPI Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), DK (EEROPÄIsches Patent), DE (EEROPÄIsches Patent), DE (EEROPÄIsches Patent), EEROPÄIsches Patent, EEROPÄIsches ropäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB (europäisches Patent) sches Patent), GN (OAPI Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU (europäisches Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Patent), MW, NL, NL (europäisches Patent), NO, PL, RO, SD, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU+,TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent) tent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SYNERGISTIC HERBICIDAL AGENT

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE HERBIZIDE MITTEL

$$R^{1} - SO_{2} - NH - C - N \xrightarrow{R^{2}} X$$
(B)

(57) Abstract

Synergistic reinforcement of activity against undesired plant growth is obtained by the combined application f an ag nt type A with an agent of type B, whereby type A are the herbicides gluphosinate (A1), glyphosates (A2) and their salts and type B are sulphonyl ureas of formula (B) in which R1 is a radical from the 2-ethoxyphenoxy, 2-propoxyphenoxy, 2-isopropoxyphenoxy, 2-methoxycarbonyl phenyl, 3-(dimethylamino-carbonyl)-pyride-2-yl, 3-ethylsulphonyl-pyride-2-yl, 3-[N-(C1-C4-al-(N-methyl-N-methyl-sulphonyl)-amino-sulphonyl, kyl)-N-(C₁-C₄-alkylsulphonyl)-amino]-pyride-2-yl, thoxy)-phenyl, 2-(methoxy-carbonyl)-phenyl and 2-(methoxycarbonyl)-thiene-3-yl group, R2 is H or methyl, R3 and R4 are mutually independently C1-C2-alkyl, C1-C2-alkoxy or C1-C2-haloalkoxy, and X is CH or N, or their salts, except for the application of combinations of a compound of formula (A2) with one or more compounds of formula (B) in which a) $R^1 = 2$ -methoxycarbonyl-phenyl, $R^2 = H$ or methyl and $R^3 = m$ ethyl, $R^4 = m$ ethoxy and X = N, and b) $R^1 = 2$ -(methoxycarbonyl)-thiene-3-yl, $R^2 = H$, $R^3 = Methyl$, $R^4 = methoxy$ and X = N.

(57) Zusammenfassung

Synergistische Wirkungssteigerungen gegen unerwünschten Pflanzenwuchs werden durch kombinierte Applikation eines Wirkstoffs von Typ A mit einem Wirkstoff von Typ B erhalten, wobei Typ A die Herbizide Glufosinate (A1), Glyph sate (A2) bzw. deren Salze und Typ B Sulfonylharnstoffe der Formel (B), worin R1 ein Rest aus der Gruppe 2-Ethoxyphenoxy, 2-Propoxyphenoxy, 2-Isopropoxyphenoxy, 2-Methoxycarbonylphenyl, 3-(Dimethylamino-carbonyl)-pyrid-2-yl, 3-Ethylsulfonylpyrid-2-yl, 3-[N-(C1-C4-Alkyl)-N-(C1-C4-alkylsulf nyl)-amino]-pyrid-2-yl, (N-Methyl-N-methylsulfonyl)-amino-sulfonyl, 2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl, R2 H oder Methyl, R3, R4 unabhängig voneinander C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder C₁-C₂-Haloalk xy und X CH oder N bedeuten, oder deren Salzen, ausgenomm n die Applikation von Kombinationen aus einer Verbindung der Formel (A2) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (B), worin a) R1 = 2-Methoxycarbonyl-phenyl, R2 = H oder Methyl und R3 = Methyl, R4 = Meth xy und X = N und b) $R^1 = 2$ -(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl, $R^2 = H$, $R^3 = Methyl$, $R^4 = Methoxy$ und X = N bedeuten.

+ BESTIMMUNGEN DER "SU"

Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolci
BB	Barbados	FR	Frankecich	MR	Mauritanica
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ.	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR-	Brasilien	HU-	Ungarn	RO	Rumānien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF.	Zentrale Afrikanische Republik	JP.	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz.	KR	Republik Korea	su+	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	u·	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU:	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Däsemark	MG	Madagaskar		

WO 92/08353 PCT/EP91/02068

Beschreibung

Synergistische herbizide Mittel

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Pflanzenschutzmittel, die gegen monokotyle und dikotyle Unkräuter eingesetzt werden können.

Glufosinate-ammonium (Phosphinothricin-ammonium) ist ein bekanntes Herbizid, das über die grünen Pflanzenteile aufgenommen wird (Blattherbizid); siehe "The Pesticide Manual" 8th Edition, British Crop Protection Council 1987, S. 448. Glufosinate-ammonium wird vorwiegend im Nachauflauf-Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland sowie mittels spezieller Applikationstechniken auch zur Zwischenreihenbekämpfung in landwirtschaftlichen Flächenkulturen wie Mais, Baumwolle u.a. eingesetzt.

Glyphosate ist auch ein bekanntes Herbizid zur Bekämpfung von annuellen und perennierenden Unkräutern und Ungräsern. Die Wirkung wird ebenfalls über Nachauflauf-Applikation und Blattaufnahme erzielt; vgl. das genannte "The Pesticide Manual", S. 449.

Der Einsatz erfolgt hauptsächlich in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland. Bei handelsüblichen Produkten wird das Mono-Isopropylammonium-Salz von Glyphosate verwendet.

Überraschenderweise wurden nun in biologischen Versuchen einige herbizide Wirkstoffe gefunden, die bei gemeinsamer Ausbringung mit Glufosinateammonium oder Glyphosate ausgesprochen synergistische Wirkungssteigerungen ergeben.

Gegenstand der vorliegend n Erfindung sind herbizid Mittel, gekennzeichn t durch inen h rbizid wirksam n Gehalt an einer Kombination aus

A) einer oder mehr r n Verbindung n d r Formeln (A1) und (A2)

$$H_3C - P - CH_2CH_2CH - CO - OH$$
 (A1)

$$(HO)_{2}^{0}$$
 - CH_{2} - NH_{2} - CH_{2} - CO - OH (A2)

oder deren Salzen

und

B) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (B)

$$R^{1} - SO_{2} - NH - \overset{O}{C} - N \underset{R^{2}}{\longrightarrow} X$$
 (B)

worin

R¹ ein Rest aus der Gruppe 2-Ethoxyphenoxy,
2-Propoxyphenoxy, 2-Isopropoxyphenoxy,
2-Methoxycarbonylphenyl, 3-(Dimethylamino-carbonyl)pyrid-2-yl, 3-Ethylsulfonyl-pyrid-2-yl, 3-[N-(C₁-C₄-Alkyl)-N-(C₁-C₄-alkylsulfonyl)-amino]-pyrid-2-yl,
(N-Methyl-N-methylsulfonyl)-amino-sulfonyl,
2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-phenyl,
2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,

R² H oder Methyl,

 R^3 , R^4 unabhängig von inand r C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Haloalkoxy und R^3 CH oder R^3

bedeuten, oder deren Salz n, ausg nommen die Kombinationen aus einer Verbindung der Formel (A2) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (B), worin

- a) $R^1 = 2$ -Methoxycarbonyl-phenyl, $R^2 = H$ oder Methyl und $R^3 = Methyl$, $R^4 = Methoxy$ und X = N und
- b) $R^1 = 2$ -(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl, $R^2 = H$, $R^3 = Methyl$, $R^4 = Methoxy$ und X = N bedeuten.

Als Salze der Verbindungen der Formel A1 und A2 sind Ammonium-, Mono-, Di- und Trialkylammoniumsalze, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Glufosinate-monoammoniumsalz (A1-1) und Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz (A2-1). Glufosinate kommt als D- und L-Form und deren Gemische, z.B. als Racemat vor. Die Formel A1 umfaßt alle genannten Raumformen und deren Gemische, wobei das Racemat und die L-Form und deren Gemische bevorzugt sind.

Verbindungen der Formel (B) können Salze mit Basen bilden, bei denen der Wasserstoff der SO₂NH-Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird, z.B. Metallsalze wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, oder Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Auch Säureadditionsalze mit z.B. HCl, HBr, H₂SO₄ und HNO₃ sind möglich.

Geeignete Verbindungen der Formel (B) sind beispielsweise

- 1-[(2-Ethoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B1),
- 1-[(2-n-Propoxyph noxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B2),

```
1-[(2-Isopropoxyph noxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B3),
```

- 1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-[4,6-bis-(difluormethoxy)-pyrimid-2-yl]-harnstoff (B4; Primisulfuron-methyl, CGA 136872),
- 1-[(3-Dimethylaminocarbonyl-pyridin-2-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (B5; Nicosulfuron, SL-950),
- 1-[(3-Ethylsulfonyl-pyridin-2-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B6; DPX-E 9636),
- 1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B7),
- 1-[3-(N-Ethyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B8),
- 1-[3-(N-Methyl-N-ethylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B9),
- 1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethyl-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B10),
- 1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B11),
- 1-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-aminosulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimid-2-yl)-harnstoff (B12; Amidosulfuron),
- 1-(2-Methoxycarbonyl-thien-3-ylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B13; Thiam turon-m thyl, EPX-M 6316),

1-[2-(2-Chlor thoxy)-phenyl-sulfonyl]-3-(4-meth xy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B14; Triasulfuron)

1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B15; Metsulfuronmethyl, DPX 6376),

und

1[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-methyl-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B16; Tribenuron-methyl, DPX-L 5300).

Bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Kombinationen der Verbindung (Al-1) mit ein oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe (B1) bis B16), insbesondere (B1), (B2), (B3), (B5), (B7), (B8), (B9), (B10), (B11), (B13) und (B16).

Bevorzugt sind außerdem erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Kombinationen der Verbindung (A2-1) mit ein oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe (B1) bis (B12), insbesondere (B1), (B2), (B3), (B5) und (B12).

Die Verbindungen der Formeln (B1) bis (B3) sind 1-[(2-Alkoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoffe und aus EP-A-0342569 bekannt. Im Vor- und Nachauflauf-Verfahren appliziert, werden sie von den annuellen Kulturpflanzenarten wie Getreide, Reis und Mais toleriert. Die Wirkung erstreckt sich über ein breites Spektrum von annuellen und perennierenden Arten von Unkäutern, Ungräsern und Cyperaceen.

Die Verbindung der Formel (B4) (Pirimisulfuron) ist aus Brighton Cr p Prot ction C nf r nc -W eds-1987, S. 41-48 bekannt.

Die Verbindung der Formel (B5) ist als Nicosulfuron oder SL-950 bekannt (siehe F. Kimura et al., Brighton Crop Protection Conference-Weeds-1989, Seiten 29-34).

Nicosulfuron (SL-950), d.h. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-dimethylaminocarbonyl-pyridin-2-yl-sulfonyl)-harnstoff, ist ein Sulfonylharnstoff-Herbizid, das bisher hauptsächlich zur Bekämpfung von Gräsern und breitblättrigen Unkräutern in Mais eingesetzt worden ist.

Im Nachauflaufverfahren appliziert, werden eine Vielzahl von annuellen und perennierenden Unkräutern und Ungräsern kontrolliert.

Die Verbindung der Formel (B6) (DPX-E 9636) ist aus Brighton Crop Protection Conf.-Weeds-1989, S. 23 ff. bekannt.

Die Verbindungen der Formel (B7) bis (B11) sind aus der Deutschen Patentanmeldung P 40 00 503.8 bekannt.

Amidosulfuron (B12) ist aus EP-A-0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, S. 489-497 (1990) bekannt.

Die Verbindungen (B13) bis (B16) sind in Farm Chemicals Handbook '90, Meister Publishing Company, Willoughby, Ohio, USA (1990) beschrieben.

Allen genannten Herbiziden ist gemeinsam, daß sie im Nachauflauf über die Blätter (teilweise oder vollständig) aufgenommen werden und so zur Wirkungs-Entfaltung kommen.

Einige Kombinationen von Verbindungen der Formel (A2) und Sulfonylharnstoffen sind bereits bekannt; siehe S. B. Horsley, Proc. Northeast. Weed Sci. Soc. 42, 84 (1988); H. R. Mashadi und J. O. Evans, Res. Prog. Rep. West. Soc. Weed Sci. 1987 Meet., 348-50; K. E. Bowren, G. S. Noble, Res. Rep. Expert Comm. We ds West. Can. (33 Meet) Vol. 2, 240 (1986); D. G. Pchajek, J. D. Gingerich, Res. Rep. Expert Comm. Weeds West. Can. (34 Me t.) Vol. 2, 524-26 (1987).

WO 92/08353 PCT/EP91/02068

7

Die erfindungsgemäß n herbizid n Mittel weis n ine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf.

Bei Applikation der Wirkstoffkombinationen auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein, und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wuchsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ab. Auf diese Weise werden Unkräuter sehr effektiv bekämpft. Im Einsatz zur Bekämpfung von Unkräutern in Plantagen, wird eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Mittel beseitigt.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wird z. B. eine herbizide Wirkung erreicht, die über das hinausgeht, was als additive Wirkung der Einzelkomponenten zu erwarten gewesen ist. Solche Wirkungssteigerungen erlauben es, die Einsatzmengen der einzelnen Wirkstoffe erheblich zu reduzieren. Bei vergleichbaren Einsatzmengen ist das bekämpfte Unkraut/Ungras-Spektrum durch die synergistischen Effekte wesentlich breiter. Gleichzeitig werden bei den meisten Kombinationen Eigenschaften, die in der praktischen Anwendung äußerst wichtig sind, wesentlich verbessert. Dazu zählen z.B. die Wirkungsgeschwindigkeit, die Dauerwirkung, die Anwendungsflexibilität u.a.. Dies erlaubt eine umfassende schnelle, dauerhafte und billige Ungras- und Unkrautbekämpfung. Solche Eigenschaften sind deshalb wirtschaftlich fortschrittlich, weil sie dem Anwender erhebliche Vorteile bei der praktischen Unkrautbekämpfung bieten, indem r Unkräuter billiger oder rasch r oder dauerhafter bekämpfen kann und dadurch in Kulturpflanzenb stand m hr Ertrag rnt t.

Die Wahl des G wichtsverhältnisses und die Aufwandmengen sind beispielsweise von Mischungspartner, Entwicklungsstadium der Unkräuter oder Ungräser, Unkrautspektrum, Umweltfaktoren und Klimabedingungen abhängig.

Die Gewichtsverhältnisse A: 8 können daher innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel bei 1500:1 bis 1: 10 bezogen auf das Gewicht.

Vorzugsweise werden Gewichtsverhältnisse von 200:1 bis 1:2, insbesondere 50:1 bis 5:1, angewendet.

Die Aufwandmengen der Herbizide A in den Wirkstoffkombinationen liegen bevorzugt zwischen 10 und 2500 g/ha, bezogen auf aktiven Wirkstoff. Vorzugsweise wird Glufosinate in Mengen von 10 bis 1200 g/ha und Glyphosate in Mengen von 500 bis 2000 g/ha angewendet. Die Aufwandmengen von Verbindungen des Typs B sind in der Regel von 2 bis 200 g/ha, vorzugsweise von 2 bis 120 g/ha, insbesondere von 2 bis 100 g/ha, bezogen auf aktiven Wirkstoff.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der beiden Komponenten vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

Die Verbindungen A und B oder deren Kombinationen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), währige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare

Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspo mulsion n, Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie
Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere
Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden
beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of
Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland
Books, Caldwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay
Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.,
Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y.
1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual",
MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood,
"Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co.
Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, Grenzflächenaktive
Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976,
Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7,
C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungiziden oder Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver (benetzbar Pulver) sind in Wass r gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer ein m Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole oder -Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B.

Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt.

Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden:

Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie

Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether,

Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether,

Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubcmittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaur m Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wi Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoff in der für

di Herstellung von Düngemittelgranulaten übich n W ise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe A + B. Die Konzentrationen der Wirstoffe A + B können in den Formuleriungen verschieden sein.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblich n Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige

Formulierungen enthalten etwa 1 bis 25 Gew.-%, meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Wirkstoff. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Fülloder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbar n Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulat, sowi v rsprühbare Lösung n w rd n vor d r Anw ndung üblicherw ise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen v rdünnt.

Bevorzugt ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

- A. Formulierungsbeispiele
- a) Ein Stäubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoff A ÷ B, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares
 Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20
 Gewichtsteile Wirkstoff A + B mit 6 Gew.-Teilen
 Alkylphenolpolyglykolether (@Triton X 207), 3
 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71
 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B.
 ca. 255 bis über 277 °C) mischt und in einer
 Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron
 vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff A+B, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser disp rgierbares Granulat wird rhalten indem man

75	Gewichtsteile	Wirkstoffe A + B,
10	19	ligninsulfonsaures Calcium,
5	PI	Natriumlaurylsulfat,
3	Ħ	Polyvinylalkohol und
7	11	Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

```
25 Gewichtsteile Wirkstoff A + B,

5 " 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-
disulfonsaures Natrium,

2 " oleoylmethyltaurinsaures Natrium,

1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,

17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und

50 " Wasser
```

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Biologische Beispiele

Verschiedene wirtschaftlich wichtige Unkräuter und Ungräser waren unter natürlichen Freilandbedingungen aufgewachsen. Nach Erreichen von b stimmt n Entwicklungsstadi n (ausgedrückt durch die Anzahl der entfalt t n Blätter bzw. durch die Wuchshöh) wurd n die H rbizid-Mischungen mittels

spezieller Parzell n-Spritzgeräte ausgebracht. In der Regel wurden 300-400 Liter Wass r je Hektar verwendet und die Spritzbrühe mit einem Druck von 2,5 bar ausgebracht.

Im Zeitraum von 3-8 Wochen nach der Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit der behandelten Teilstücke im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen durch visuelle Bonituren bewertet. Dabei wurde die Schädigung sowie die Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteilen erfaßt.

Bei den Kombinationen wurde unterschieden zwischen dem errechneten und dem gefundenen Wirkungsgrad. Der errechnete, theoretisch zu erwartende Wirkungsgrad einer Kombination wird ermittelt nach der Formel von S. R. Colby: Calculation of synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations, Weeds 15 (1967) 20-22.

Diese Formel lautet:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

wobei

X = % Schädigung durch Herbizid A bei x kg/ha Aufwandmenge;

Y = % Schädigung durch Herbizid B bei y kg/ha Aufwandmenge;

E = die zu erwartende Schädigung durch die Herbidzide A + B bei x + y kg/ha.

Ist die tatsächliche Schädigung größer als die rechnerisch zu erwartende, so ist die Wirkung der Kombination mehr als additiv, d. h. es liegt ein synergistischer Wirkungseffekt vor. In der Mehrzahl der Fälle ist die synergistische Wirkungssteigerung jedoch so hoch, daß auf das Kriterium nach Colby verzichtet werden kann; die Wirkung der Kombination übersteigt dann deutlich die formale (zahlenmäßige) Summe der Wirkungen der Einzelstoffe.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß eine Beurteilung des Synergismus bei den hier eingesetzten Wirkstoffen die stark unterschiedlichen Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe berücksichtigen muß. Es ist somit nicht sinnvoll, die Wirkungen der Wirkstoffkombinationen und die Einzelwirkstoffe jeweils bei gleichen Aufwandmengen zu vergleichen. Die erfindungsgemäß einzusparenden Wirkstoffmengen werden nur durch die überadditive Wirkungssteigerung bei Einsatz der kombinierten Aufwandmengen oder durch die Verringerung der Aufwandmengen beider Einzelwirkstoffe in der Kombination im Vergleich zu den Einzelwirkstoffen bei jeweils gleicher Wirkung erkennbar.

Beispiel 1

Tabelle 1: Kombination (A1-1) + (B1) gegen Cyperus rotundus

Herbizider	Dosis Wirkung i			
Wirkstoff	g ai/ha			
(A1-1)	400	0		
	800	30		
	1200	53		
	1500	55		
(B1)	30	5		
	60	5		
	120	25		

Fortsetzung der Tabelle

Herbizider	Dosis	Wirkung in %
Wirkstoff	g ai/ha	
	•	
(A1-1) + (B1)	400 ÷ 30	35
	&00 ∻ 60	55
	400+120	68
	800÷ 30	90
	800÷ 60	90
	800÷120	96
	1200÷ 30	92
	1200÷ 60	96
	1200÷120	97

Abkürzungen zu Tabelle 1

ai = active ingredient (= bezogen auf reinen Wirkstoff)

(Al-1) = Glufosinate-monoammoniumsalz, als 20 % wäßrige Formulierung (SL 20) in den Tankmix gegeben.

= 1-[(2-Ethoxyphenoxy)sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxypyrimid-2-yl)-harnstoff als 20 %iges wasserdispergierbar s Pulver in den Tankmix gegeben.

Beispiel 2:

Cyperus rotundus wurde kurz vor Blühbeginn (Stadium 51) behandelt und die Schädigung nach Applikation bonitiert (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: Kombination (A2-1) + (B1) gegen Cyperus rotundus

Herbizider	Dosis	Wirkung in %
Wirkstoff	g ai/ha	
	•	
(A2)	1080	80
•	2160	93
(B1)	60	5
(A2-1)+(B1)	1080+ 60	95

Abkürzungen zu Tabell 2:

(A2-1) = Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz als wäßrige Formulierung mit 480 g/l in den Tankmix gegeben.

(B1) = siehe Tabelle 1

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 und 2 wurden die in Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Tabelle 3: Kombination (A1-1) + (B5) gegen perennierende und annuelle Arten

Herbizide	Dosis	CYPRO	AMASP	TAGMI	COMBE
	g ai/ha				
(A1)	1000	85	100	100	97
	400	35	40	55	42
(E5)	30	0	0	0	2
	20	. 0	0	0	0
	10	0	0	0	7
(A1-1)+(B5)	400+10	50	100	100	75
	400+20	60	100	100	85
	400+30	80	100	100	87

Anmerkungen zu Tabelle 3:

Behandlung: Nachauflauf 4-6 Blattstadium bis Beginn

Blüte/25-50 cm Wuchshöhe

Auswertung: 28-57 Tage nach Applikation

Unter natürlichen Verhältnissen wurden geprüft:

- CYPRO = Cyperus rotundus
- AMASP = Amaranthus spinosus
- TAGMI = Tagmites minor
- COMBE = Comm lina b nghal nsis
- (A1-1) = siehe Tabelle 1
- (B5) = Nicosulfuron als 20 %iges wass rdisp rgierbares
 Pulv r in den Tankmix gegeb n.

Beispiel 4

Analog zu den Beispielen 1 bis 3 wurden die in Tabelle 4 angegebenen Resultate erhalten.

Tabelle 4: Kombination (A1-1) + (B5) gegen annuelle Arten

Herbizide		BRSNN	MEUIN	VICVI	GALAP	POLCU	URTDI
	g ai/ha		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				 -
(A1-1)	600	72	98	92	0.	92	50
	300	20	25	42	0	57	10
(B5)·	40	87	0	0	25	52	85
(A1-1)+(B	5) 300+40	95 (E=79)	, 85	62	· 7 5	100	96 (E=86)
		(E=79)			. 73	(E=80	<u>) </u>

Anmerkungen zu Tabelle 4:

Behandlung: Im 3-8 Blattstadium Auswertung: 30 Tage nach Bonitur

Abkürzungen: BRSNN = Brassica napus napus

MEUIN = Melilotus indicus

VICVI = Vicia villosa

GALAP = Galium aparine

POLCU = Polygonum cuspidatum

URTDI = Urtica dioica

E = Erwartungswert nach COLBY

(A1-1) = s. Tabelle 1

(B5) = " 3

ai = s. Tabelle 1

Beispiel 5

Analog zu den Beispielen 1 bis 4 wurden die Ergebnisse in der Tabelle 5 erhalten.

Tabelle 5: Kombination (A1-1) + (B7)

Herbizide	Dosis	GALAP	VERPE	VIOAR	ECHCG
	g ai/ha	•	-		
(A1-1)	1000	80	90	85	95
	600	70	80	35	92
	400	25	50	0	50
	200	0	0	O	0
	100	0	0	0	o *.
(B7)	25	50	0	65	85
	12,5	0	0	40	75
(A1-1)+(B7)	200+12,5	95	50	65	98
	200+25	90	70	80	95 ⁻³
	400+12,5	98	90	89	90 (E=88)
	400+25	80	93	97	98 (E=92)

Abkürzungen: GALAP = Galium aparine

VERPE = Veronica persicaria

VIOAR = Viola arvense

ECHCG = Echinochloa crus galli

(A1-1) = s. Tabelle 1

(B7) = 1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-

amino)-pyrid-2-yl-sulfonyl]-3-

(4,6-dimethoxypyrimid-2-yl)-

harnstoff

Applikation: Im 1-8-Blattstadium;

Ausw rtung: 6 Woch n nach Applikation

Patentansprüche:

- 1. Herbizide Mittel gekennzeichnet durch einen herbizidwirksamen Gehalt an einer Kombination aus
- A) einer oder mehreren Verbindungen der Formeln (A1) und (A2)

$$H_3C - P - CH_2CH_2CH - CO - OH$$
 (A1)

$$(HO)_2^P - CH_2 - NH_2 - CH_2 - CO - OH$$
 (A2)

oder deren Salzen

und

B) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (B)

$$R^{1} - SO_{2} - NH - \overset{O}{C} - N \underset{R^{2}}{\overset{N}{=}} \overset{R^{3}}{\underset{N}{=}} (B)$$

worin

R¹ ein Rest aus der Gruppe 2-Ethoxyphenoxy,
2-Propoxyphenoxy, 2-Isopropoxyphenoxy,
2-Methoxycarbonylphenyl, 3-(Dimethylamino-carbonyl)pyrid-2-yl, 3-Ethylsulfonyl-pyrid-2-yl, 3-[N-(C₁-C₄Alkyl)-N-(C₁-C₄-alkylsulfonyl)-amino]-pyrid-2-yl,
(N-Methyl-N-methylsulfonyl)-amino-sulfonyl,
2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-phenyl,
2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,

R² H oder Methyl,

R³, R⁴ unabhängig voneinand r C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder C₁-C₂-Haloalkoxy und
X CH oder N

bedeuten, oder deren Salzen, ausgenommen die Kombinationen aus einer Verbindung der Formel (A2) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (B), worin

- a) $R^1 = 2$ -Methoxycarbonyl-phenyl, $R^2 = H$ oder Methyl und $R^3 = Methyl$, $R^4 = Methoxy$ und X = N und
- b) $R^1 = 2$ -(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl, $R^2 = H$, $R^3 = Methyl$, $R^4 = Methoxy und X = N bedeuten$.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel (A1) oder (A2) und eine Verbindung der Formel (B) enthalten.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 99 Gew.-% der Wirkstoffe A und B neben üblichen Formulierungshilfsmitteln enthalten.
- 4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe A und B im Gewichtsverhältnis 1500 : 1 bis 1 : 10 enthalten.
- 5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis 200 : 1 bis 1 : 2 beträgt.
- 6. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Verbindungen A mit ein oder mehreren Verbindungen B analog einer üblich n
 Pflanzenschutzmittelformulierung aus der Gruppe, enthaltend

Spritzpulver, emulgierbar Konz ntrat , wäßrige Lösung n, Emulsionen, versprühbare Lösungen (tank-mix), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel, Beizmittel, Boden- oder Streugranulate, wasserdispergierbare Granulate, ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse, formuliert.

- 7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese eine herbizid wirksame Menge einer der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definierten Kombinationen von Wirkstoffen A+B appliziert.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufwandmengen für die Verbindungen A von 10 bis 2500 g/ha und die Aufwandmengen für die Verbindungen B von 2 bis 200 g/ha betragen.
- 9. Verwendung von nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definierten Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

INTERNATI NAL SEARCH REP RT

International Application No PCT/EP 91/02068 I. CLASSIFICATI N OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. A 01 N 57/20, 47/36 II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched 7 Classification System Classification Symbols Int. c1.5 A Ol N Documentation Searched other than Minimum Docum to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of Document, 15 with indication, where appropriate, of the relevant passages 12 Category * Relevant to Claim No. 13 X EP, A2, 0252237 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1-9 13 January 1988, see the whole document P,X EP, A2, 0431545 (HOBCHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1-9 12 June 1991, see claims; page 3, line 21 line 24; page 4, line 3 - line 7; page 14, line 34 - page 16, line 55 X Northeastern Weed Science Society, vol. 42, 1988, 1-9 Proceedings, S.B. Horsley: "Tank mixing gly-. . phosate with adjuvants and other herbicides for striped maple control", page 84 Special categories of cited documents: 10 tater document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the investion document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance seriler document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "L" document which may throw doubts on priority claim(a) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the art. document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the Actual Completion of the International Search Date of Mailing of this International Search Report 9 January 1992 (09.01.92) 10 February 1992 (10.02.92) International Searching Authority Signature of Authorized Officer EUROPEAN PATENT OFFICE

rogory ° ;	Citation of Decument, with instrument, where appropriate, of the relevant personal	Rolovant to Claim R
X .	MO, Al, 9007275 (MONSANTO COMPANY) 12 July 1990, see claims 1-7, 9-11; page 30, line 7 - line 28	1-9
X	EP, Al, 0318276 (E.I. DU FONT DE NEXCURS AND COMPANY) 31 May 1989, see column 8, line 9 - line 14; line 16 - line 23; clains	1–9
K	CO, Al, 8900/606 (E.I. DU FONT DE MEXOURS AND COMPANY) 1 June 1989, see page 9, line 24 — page 10, line 4; claims	1-9
	TO, Al, 2002/136 (E.I. DU FONT DE MEXOURS AND COMPANT) 22 Mercin 1990, see proje 6, lime 11 - proje 7, lime 36; claims 1, 3, 6, 10, 11	1-9
A	EP, Al, 0192583 (RECNE-FOULENC AGROCHUITE) 27 August 1986, see claims; page 3, line 30 - line 31	1 -9
A	EP, Al, 0327165 (REONE-POULTIC AGROCHDIUS) 12 September 1920, see Claims 1, 2, 4, 5	1-9
A	Patent Abstracts of Japan, vol. 11, No. 60, C405 abstract from JP 61-218503, publ 1986-09-29 NISSAN CHEM IND LAD et al.	1-9

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/02068

SA

52469

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the shove-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP (file on The European Patent office is in no way fiable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	
EP-A2- 0252237	13/01/88	AU-B-	605484	17/01/91
EP-N2- 0232231	13, 01, 00	AU-D-	7264087	12/11/87
·		DE-A-	3615711	17/09/87
		EP-A-	0412577	13/02/91
		JP-A-	62267211	19/11/87
		ZA-A-	8703301	02/11/87
EP-A2- 0431545	12/06/91	DE-A-	3940573	13/06/91
WO-A1- 9007275	12/07/90	AU-D-	4833390	01/08/90
#6 //L D00/L/C	,	CA-A-	2006816	30/06/90
		EP-A-	0378985	25/07/90
		EP-A-	0452366	23/10/91
EP-A1- 0318276	31/05/89	AU-D-	2820389	14/06/89
7.2 00000.0	•	EP-A-	0394324	31/10/90
		JP-T-	3501479	04/04/91
•		US-A-	4959095	25/09/90
		MO-V-	89/04606	01/06/89
WD-A1- 8904606	01/06/88	AU-D-	2820389	14/06/89
NO AL COOLOGO		EP-A-	0318276	31/05/89
		EP-A-	0394324	31/10/90
		JP-T-	3501479	04/04/91
		US-A-	4959095	25/09/90
WO-A1- 9002486	22/03/90	AU-D-	4193689	02/04/90
# 3 // 1		EP-A-	0360441	28/03/90
	•	EP-A-	0432200	19/06/91
EP-A1- 0192583	27/08/86	AU-B-	577658	29/09/88
		AU-D-	5259586	31/07/86
		CA-A-	1272890	21/08/90
		FR-A-B-	2576181	25/07/86
		GB-A-B-	2169806	23/07/86
		JP-A-	61172805	04/08/86
		OA-A-	8194	30/10/87
EP-A1- 0387165	12/09/90	AU-D-	5078990	20/09/90
		CA-A-	2011531	07/09/90
		FR-A-	2 644 036	14/09/90
,		JP-A-	2289505	29/11/90
		٠		

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abtenzaichen PCT/EP 91/02068

	ssifikati n des ammeldungsgenstands (bai i		iun)
Nach d Int.CL5	er internationaten Patenthiasolfitzilian (IPC) eder aach d A 01 N 57/20, 47/36	er naudrason kiasaasiiikanaa urd dar ip c 	
II. REC	HERCHIERTE SACHGEBIETE		
	Resherehierter C	lind cotprüistell ⁷	
Klassifit	otionssystem	Klosoilimiencoymbaic	
Int.CI.5	A 01 M		
	Rochorchiotto michi st	an Miccongrivotali gotifranco Yorkiicalistacyca, c antor sio reneraliorica Bestecaicio idion ⁸	ismail dicoo
m. en	DOMILÍONOE VEZËTAENTURNUMOEN D	- 4. 99	1 9-1- 9-1-13
Art °	المصنعة المسمور أأوسطها المستقامة المستعان مستعان المستعان المستعا	en wher Amoth der methodikenen Tollo"	Both. Amproven Nr. 13
x	EP, A2, 0252237 (KDECHST AKTIE 13 Januar 1988, siehe Dokument insgesamt	ngesellschaft)	1-9
r, q	EP, A2, 0431545 (HOECHST AKTIE 12 Juni 1991, Siehe Ansprüche; Seite 3, 2 Zeile 24; Seite 4, Zeile 3 Seite 14,Zeile 34 - Seite	Zeile 21 - - Zeile 7;	1-9
X	Northeastern Weed Science Social Proceedings, S.B. Horsley: "Tan phosate with adjuvants and other striped maple control", Seite 6	ak mixing gly- er herbicides for	1-9
ION SEC ACC GO GO GO ACC ACC GO GO GO GO GO GO GO GO GO GO GO GO GO	Leiche Kategorien was angegobenen Verällentlichungen 18 füllentlichung, die den ellgemeinem Stend der Technik iniert, eber sicht als besondern bedouteem enzwechen is eren Ontwaren, das jedech ert am eder och dem inter etten Anmeidedetum verällentlicht warden ist füllentlichung, die geeignet ist, einen Priorititeonopruch eilelbeit errenen, die geeignet ist, einen Priorititeonopruch eilelbeit errenen die geeignet ist, einen Priorititeonopruch eilelbeit errenen die geeignet ist, einen Priorititeonopruch diebungssteum einer engeren ist Becheralenbeiten gebeiten verällenden verällenbeiten einer Becheralenbeiten einer die eus ein anderen besonalenen Grund engegeben ist (wie eusgefähr	it iot was mit dor එක Primitionalum vai iot was mit dor එක Primitionalum vai iot was mit dor එක Milledung alem tellision, vontinem dor dor Almadung සහ අත්තරාර කරු මග the සහ පැතැස්වර්ලවයෙන Theando or "The Vortifionallichung van becamdoror සිංක්ලම් ර Erficalung tona nicht ots නව සේග සහ ර රත් සිංහම්යෙන් පිරණයක්වේ පැත්ටත	ilicalicat cardon , condom en zum gondon Priczięs gogodon ist g, die koeneprach- rindonischer Tilig-
*** ***	dicallicatae, die eich euf eine mündliche Cifeabeurug, 10 Benuizung, eine Ausstellung oder endere Metaebaen zieht dicallicheng, die vor dem internetionelen Anmeldede 1, eber noch dem keenspruchten Frierlichkeitum veräffer	to Griinalung toan ක්ෂේක් රා්ත පමර ගැනීමන්ගැනීමේ අශ්යතක් ම්පධාරමණින් පැත්තෙ, පොඩක මේග ජපත්තිය ක්ෂය? සේවාගන්තෙන පෙමෙන්නේ ජපත්තියක්වීමේ ඉතන්නේ මේ ජපත්තියක්වීමේ ඉපමණාවක්ව යන්ම ස්වේ ක්ෂයක් අපස්තියක්වීමේ සේවා	bor Tülişkoli ko- omilichung mit ungan dicaor Koto- uo Yorbindung (ür
	al wardon isl		
	CHEINIGUNG DO ABOSAIUCOCO GOT INTOTROLISMOICA ROSACTERIO	Absontation dos internationales Residentes	richts
9. J	anuar 1992	J 0. 02 92	
issempted	ancio Roskorskokšokšrec	Untorochaliti doo tovalimõetatiotoa (kodisaliistoa)	Si
	Europüisches Peismiemi		

Δ

. EINS	CHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit ertorderlich unter Angabe der maßgeblichen Teilo	Betr. Anspruch Nr.
	WO, A1, 9007275 (MONSANTO COMPANY) 12 Juli 1990, Siehe Ansprüche 1-7, 9-11; Seite 30, Zeile 7 - Zeile 28	1-9
₹	EP, A1, 0318276 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 31 Mai 1989, Siehe Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 14; Zeile 16 - Zeile 23; Ansprüche	1-9
∢	WO, A1, 8904606 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1 Juni 1989, Siehe Seite 9, Zeile 24 - Seite 10, Zeile 4; Ansprüche	1-9
K	WO, A1, 9002486 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 März 1990, Siehe Seite 6, Zeile 11 - Seite 7, Zeile 36; Ansprüche 1, 3, 6, 10, 11	1-9
\	EP, A1, 0192583 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 27 August 1986, Siehe Ansprüche; Seite 3, Zeile 30 - Zeile 31	1-9
\	EP, A1, 0387165 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 12 September 1990, Siehe Ansprüche 1, 2, 4, 5	1-9
A	Patent Abstracts of Japan, Band 11, Nr 60, C405, Zusammenfassung von JP 61-218503, publ 1986-09-29 NISSAN CHEM IND LTD et al.	1-9

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/02068

SA 52469

In dissem Annung sind die Mitglieder der Potentiamilien der im obengenennten internationalen Accherchesbericht engeführten Putentdakumente engageden.
Die Angeben über die Femilienmitglieder enteprechen dem Stand der Dotei des Europäischen Potentomte em 31/10/91
Diese Angeben dienes nur zur Unternichtung und erleigen ehne Gewähr.

788 AU-8- AU-D- DE-A- EP-A- JP-A- ZA-A- 791 DE-A- 790 AU-D- CA-A- EP-A- EP-A-	605484 7264087 3615711 0412577 62267211 8703301 3940573 4833390 2006816 0378985	17/01/91 12/11/87 17/09/87 13/02/91 19/11/87 02/11/87 13/06/91
AU-D- DE-A- EP-A- JP-A- ZA-A- '91 DE-A- '90 AU-D- CA-A- EP-A- EP-A-	7264087 3615711 0412577 62267211 8703301 3940573 4833390 2006816	17/09/87 13/02/91 19/11/87 02/11/87 13/06/91
DE-A- EP-A- JP-A- ZA-A- '91 DE-A- '90 AU-D- CA-A- EP-A- EP-A-	3615711 0412577 62267211 8703301 3940573 4833390 2006816	17/09/87 13/02/91 19/11/87 02/11/87 13/06/91
EP-A- JP-A- ZA-A- '91 DE-A- '90 AU-D- CA-A- EP-A- EP-A-	0412577 62267211 8703301 3940573 4833390 2006816	13/02/91 19/11/87 02/11/87 13/06/91
JP-A- ZA-A- '91 DE-A- '90 AU-D- CA-A- EP-A- EP-A-	62267211 8703301 3940573 4833390 2006816	19/11/87 02/11/87 13/06/91
ZA-A- '91 DE-A- '90 AU-D- CA-A- EP-A- EP-A-	8703301 3940573 4833390 2006816	02/11/87
'90 AU-D- CA-A- EP-A- EP-A-	4833390 2006816	
CA-A- EP-A- EP-A-	2006816	01/08/90
CA-A- EP-A- EP-A-		401 441 44
EP-A-	0378985	30/06/90
		25/07/90
1000000000000000	0452366	23/10/91
'89 AU - D-	28203 89	14/05/89
EP-A-	0394324	31/10/90
JP-T-	3 5014 79	04/04/9 1
US-A-	4959095	25/09/90
WO-A-	89/04606	01/06/89
'88 AU-D-		14/06/89
EP-A-	0318276	31/05/89
EP-A-	0394324	31/10/90
JP-T-	3501479	04/04/9 1
US-A-	4959095	25/09/90
'90 · AU-D-	4193689	02/04/90
EP-A-	0360441	28/03/90
EP-A-	0432200	19/06/91
'86 AU-8-	577658	29/09/88
au-d-	5259586	31/07/86
CA-A-	1272890	21/08/90
	- 2576181	25/07/86
		23/07/86
JP-A-	61172805	04/08/86
OA-A-	8194	30/10/87
'90 AU-D-	5078 9 90	20/09/90
CA-A-	2011531	07/09/90
FR-A-	2644036	14/09/90
	2289505	29/11/90
	US-A- 90 AU-D- EP-A- EP-A- EP-A- 86 AU-B- AU-D- CA-A- FR-A-B JP-A- OA-A- 90 AU-D- CA-A-	US-A- 4959095 90 AU-D- 4193689 EP-A- 0360441 EP-A- 0432200 86 AU-B- 577658 AU-D- 5259586 CA-A- 1272890 FR-A-B- 2576181 GB-A-B- 2169806 JP-A- 61172805 OA-A- 8194 90 AU-D- 5078990 CA-A- 2011531 FR-A- 2644036

Für nöhere Einzelheiten zu diesem Anhong : siehe Amtebiett des Européischen Potentemis, Mr.12/32

Δ

Ø

0